Über Brenzkatechin und seinen Monomethylaether das Guajakol

und

über die Konstitution der nitrierten Isatine

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LEO KERSTEN

aus **B. Leipa** (Böhmen).

B. LEIPA.

DRUCK VON JOHANN KÜNSTNER.

1924.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fritz Fichter.

Basel, den 24. April 1923.

Prof. A. Buxtorf,
Dekan.

Über Brenzkatechin und seinen Monomethylaether das Guajakol

und

über die Konstitution der nitrierten Isatine

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LEO KERSTEN

aus **B. Leipa** (Böhmen).

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden am chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in München und am Laboratorium der Universität in Basel ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit

Herrn Prof. Dr. **Gustav Schultz**

für seine Teilnahme meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Es sei mir an dieser Stelle auch gestattet

Herrn Prof. Dr. **H. Rupe**

an der Universität in Basel für sein vielfaches Entgegenkommen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0090

Einleitung und Theorie.

Bisher ist über die Kondensationen von Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid resp. gechlorten Phtalsäureanhydriden sehr wenig gearbeitet worden, jedenfalls sind in der ganzen großen Literatur nur sehr wenige und spärliche Angaben, teils mit sehr unzufriedenstellenden Resultaten anzutreffen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit habe ich nun diese Kondensationen einem eingehenderen Studium unterworfen, dessen Veranlassung eine Arbeit von Schultz und Schmiedel[1]), über die Einwirkung von gechlorten und ungechlorten Phtalsäuren auf Brenzkatechin und Chinaldine war. —

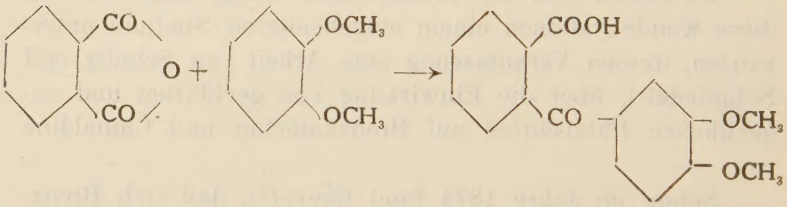
Schon im Jahre 1874 fand Baeyer[2]), daß sich Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid, bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu Alizarin kondensiert, und diese Arbeit wurde später noch von Liebermann und Schöller[3]) und von Baeyer und Kochendorfer[4]) ausgebaut. —

Aus all diesen Arbeiten geht hervor, daß je nach Anwendung des Kondensationsmittels die resultierenden Produkte verschiedene sind. Man erhält bei Anwendung von Zinntetrachlorid oder Chlorzink als Kondensationsmittel, Körper vom Typus des Phenolphtaleins, während man bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure Alizarin neben dem isomeren Hystazarin erhält, letzteres allerdings in äußerst geringer Ausbeute.

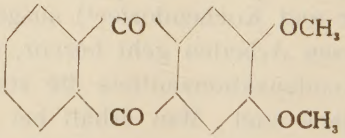
[1]) Diss. München 1913.
[2]) Ber. VII/972.
[3]) Ber. XXI/2503.
[4]) Ber. XXI/2197.

Es war nun zunächst von Interesse, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen diese beiden Körper entstehen und die Reaktion eventuell so zu leiten, daß nur der eine oder der andere Körper entsteht und dies umsomehr als es bisher nicht gelungen ist das 2,3 Dioxyanthrachinon oder Hystazarin in größerer Ausbeute darzustellen und die färberischen Eigenschaften näher zu untersuchen und gegebenen Falles zu verbessern.

Außer auf dem vorstehend angedeuteten Wege wurde das Hystazarin nach Arbeiten von Lagodzinsky, Loretan, Noelting und Battegay dargestellt, indem sie die Alizarinsynthese auf den Dimethyläther des Brenzkatechins, das Veratrol ausdehnten. Sie stellten zuerst den Dimethyläther einer Dioxybenzoylbenzoesäure her



der beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung den Dimethyläther des Hystazarins



ergibt, der durch Verseifung in das Hystazarin übergeführt wurde. —

Es ist mir nun gelungen, auf erstere Methode, bei Anwendung einer verdünnten Schwefelsäure, eine gute Ausbeute (60% d. Th.) zu erhalten, ohne daß Alizarinbildung auftritt, gleichzeitig konnte ich feststellen, daß man bei Verwendung einer Schwefelsäure von unter 60%, kristallisierte Phtaleine erhält, von denen eines isoliert wurde

und sich mit dem aus Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid bei Anwendung von Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel identisch erwies. Es steht demnach fest, daß die Bildung des Phtaleins keineswegs nur auf die Anwendung des obigen Kondensationsmittels gebunden ist.

Da nun bei zunehmender Verdünnung der als Kondensationsmittel angewandten Schwefelsäure, die Hystazarinbildung zu-, die Alizarinbildung aber abnimmt und bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure eine große Menge teils harziger teils schmieriger Zwischenprodukte entsteht, so nahm ich an, daß die Alizarinbildung durch das Auftreten einer Brenzkatechinschwefelsäure als Zwischenprodukt bedingt ist. Ich versuchte daher eine solche Verbindung aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren, um zu sehen, ob in schwefelsaurer Lösung mit Phtalsäureanhydrid auch Alizarin entsteht, konnte aber zu keinem befriedigenden Resultat gelangen.

Was die färberischen Eigenschaften des so dargestellten Hystazarins anbelangt, so entspricht es teils dem Alizarin, teils dem Anthragallol. Es gibt auf Beizen braune bis rotbraune Töne.

Auch das von mir hergestellte Tetrachlor-2,3-Dioxy-9, 10-Anthrachinon, zog wohl ziemlich stark auf die gebeizte Faser, entsprach aber ebenso wie das Hystazarin, färberisch nicht den Erwartungen.

Experimenteller Teil.

Kondensationen des Brenzkatechins mittels konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure.

a) Mit Phtalsäureanhydrid.

Wie schon am Anfang vorliegender Arbeit erwähnt, stammen die ersten Berichte über die Bildung von Alizarin aus Phtalsäureanhydrid mittels konzentrierter Schwefelsäure, von Baeyer[1]) und wurden die vorliegenden Resultate durch Arbeiten von Liebermann und Schöller[2]) und deren Vervollständigung von Liebermann und Hohenemser[3]) verbessert und weiter ausgebaut.

Um den genauen Gang der Reaktion verfolgen zu können, stellte ich mehrere Versuche an, bei welchen ich wohl die Mengenverhältnisse konstant ließ, die Temperatur und die Konzentration der angewandten Schwefelsäure aber veränderte.

Bei einem dieser Versuche verfuhr ich genau nach den Angaben von Liebermann und Schöller, ohne jedoch eine größere Ausbeute an Hystazarin zu erhalten. Bei Verwendung einer Schwefelsäure von 70—75% und starker Herabsetzung der Temperatur gelangte ich zu viel günstigeren Resultaten und konnte die Hystazarinausbeute auf das Fünffache der von Liebermann und Schöller angegebenen verbessern.

Ich verfuhr folgendermaßen:

30 g Brenzkatechin wurden mit 42 g Phtalsäureanhydrid und 300 g Schwefelsäure von 70—75% auf dem Sandbade, bei einer Temperatur von 165° so lange er-

[1]) Ber. VII/972.
[2]) Ber. XXI/2501.
[3]) Ber. XXXV/1778.

wärmt, bis die Reaktion nachgelassen hat und sich Dämpfe von Schwefeldioxyd entwickeln, ein Vorgang, der ungefähr eine Stunde Zeit erfordert. Die zuerst rosenrote, dann über grün in dunkelgrün bis grauschwarze Masse läßt man nach beendeter Reaktion abkühlen, gießt dann das noch warme Reaktionsprodukt in kaltes Wasser und filtriert. Um die noch unveränderten Ausgangsmaterialien vollständig zu entfernen, kocht man nochmals mit Wasser aus und filtriert von dem dunkelgefärbten Niederschlag ab. Dieser wird hierauf mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und filtriert, und das sich nun im Filtrat befindliche Hystazarin heiß mit Salzsäure gefällt. Man läßt erkalten, filtriert ab und wäscht öfters aus, um den Niederschlag von Säure zu befreien. Da diese Niederschläge wegen ihrer äußerst feinen Verteilung sehr schlecht zu filtrieren sind, empfiehlt es sich, sie mit Kieselgur zu vermengen. Durch mehrmalige Extraktion mit siedendem Alkohol geht das Hystazarin in Lösung und wird durch Abdampfen des Alkohols als braune Masse erhalten, die man zur staubigen Trockene bringt. Um es von etwa entstandenem Alizarin zu befreien, extrahiert man mit Benzol oder Toluol, wodurch das Alizarin in Lösung gebracht wird.

Das Hystazarin löst sich in ätzenden Alkalien mit stahlblauer Farbe, während sich Alizarin mit rotvioletter Farbe löst.

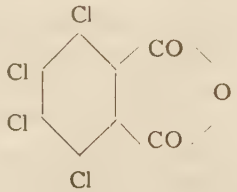
Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der bei vorstehenden Versuchen erhaltenen Resultate:

$H_2S\ O_4$	Alizarin	Hystazarin
98 %	17 %	3 %
80 %	12,5 %	14 %
75 %	8 %	48 %
70 %	2 %	56 %
65 %	1,4 %	42,3 %
60 %	—	22 %

Kondensation von Brenzkatechin mit dem Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure.

a) Bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure.

Das Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure



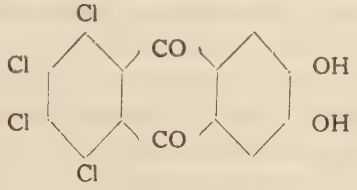
wurde als technisches Produkt der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, welches fast rein war und den Schmelzpunkt 250° hatte, bezogen und durch Sublimation bei ungefähr 340° bis 360° in langen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 251° erhalten.

Zur Darstellung des Tetrachlor-2,3 Dioxy-9,10 Anthrachinons verfuhr ich analog der Darstellung des Hystazarins. Ich ließ wiederum eine berechnete Menge Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf Brenzkatechin einwirken, bei Gegenwart von 300 g Schwefelsäure von 75% und hielt die Temperatur konstant auf 165°. Nach dem Verdampfen des Alkohols erhielt ich einen graubraunen Körper, welcher sehr schwer zur Kristallisation zu bringen war. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser konnte er schließlich in kleinen braunen Kriställchen erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt über 168° und konnte nicht genau angegeben werden, da sich die Substanz von dieser Temperatur ab dunkel färbte. In ätzenden Alkalien löst sich dieser Körper mit brauner Farbe. Er färbt Beizen ziemlich stark mit grün bis brauner Farbe an.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

Die für die Formel C_{14} H_4 O_4 Cl_4 berechneten Werte sind: C = 44,68% gefunden: C = 44,42%
H = 1,07% H = 1,14%
Cl = 37,23% Cl = 37,37%

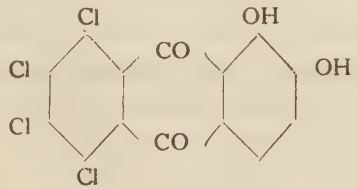
Der Körper hat wahrscheinlich folgende Konstitution:



b) Bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

Bei der Ausführung dieser Reaktion hielt ich mich genau an die Angaben von Liebermann und Schöller bezw. deren Ergänzung von Hohenemser zur Darstellung von Alizarin. Die äquivalenten Mengen von Brenzkatechin und Tetrachlorphtalsäureanhydrid wurden bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure kondensiert. Der nach dem Verdampfen des Alkohols verbleibende rotbraune Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert und erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt von 259° (nach Schmiedel 258°), als auch durch seine Analyse, identisch mit dem von Schmiedel[1]) dargestellten Körper. Er ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser aber unlöslich.

Dieser Verbindung wird man wohl die Formel des Tetrachlor-1,2 Dioxy-9,10 Anthrachinon



zuzuschreiben haben.

Kondensation von Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure von 55%.

Bei meinen Untersuchungen über die Entstehung von Alizarin neben Hystazarin, ging ich in der Verdünnung der als Kondensationsmittel angewandten Schwefelsäure unter 60% und konnte die Tatsache feststellen, daß bei

[1]) Diss. München 1913.

dieser starken Verdünnung, bei sehr träger Reaktion, weder Alizarin noch Hystazarin entsteht, sondern in sehr geringer Menge ein gelbbraunes kristallinisches Phtalëin entsteht, welches, wie sich später herausstellte, mit dem von Baeyer[1]) durch Kondensation von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid bei Verwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel identisch zu sein scheint.

Der auf diese Weise entstandene Körper löst sich in ätzenden Alkalien mit blauer Farbe, in kohlensauren Alkalien mit rotvioletter Farbe auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine blutrote Lösung, aus welcher das Phtalëin mit Wasser wieder unverändert ausgeschieden wird. Es löst sich ferner in warmem Wasser, aus welchem es aber bei dem Erkalten als Oel wieder abgeschieden wird, in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht in Alkohol. Letztere beiden Umstände ermöglichten mir, es in äußerst geringer Menge analysenrein darzustellen.

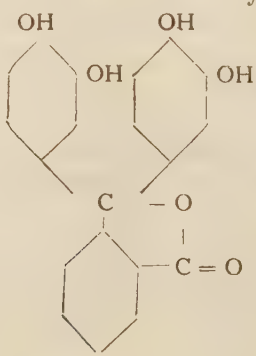
Die Verbrennung dieses Körpers lieferte folgende Werte:

berechnet: C = 68,57% gefunden: C = 68,53%
H = 4% H = 4,07%

welche auf die von Baeyer angegebene Formel $C_{20}\ H_{14}\ O_6$ passend sind.

Kondensation von Brenzkatechin mittels Chlorzink.

a) Mit Phtalsäureanhydrid.



[1]) Ber. XXI/2197.

Dieser Versuch wurde in einer Arbeit von Adolf Baeyer und Ernst Kochendorfer[1]) angefangen, doch, da die entstandenen Verbindungen teils durch Mangel an Kristallisationsfähigkeit, teils durch ihre leichte Veränderlichkeit nicht zum Studium einladen, wieder aufgegeben.

Zur Darstellung wird folgendermaßen verfahren:

3 Teile Phtalsäureanhydrid werden mit 2 Teilen Brenzkatechin und 3 Teilen Chlorzink im Oelbade während 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Auch hier ergab sich, daß es von Vorteil ist, die Dauer des Erhitzens unter Erhöhung der Temperatur, wesentlich herabzusetzen, wie das auch schon bei der Darstellung des Hystazarins der Fall war. Es empfiehlt sich daher die Reaktion bei einer Temperatur von ca. 170° während der Zeitdauer von 1 Stunde vorsichgehen zu lassen.

Die braunrote, nach dem Erkalten harte Schmelze wurde in kochendem Wasser gelöst und dann filtriert. Das Filtrat wird solange mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit sich eben schwach blau färbt, wodurch die überschüssige Phtalsäure gebunden wird. Die Flüssigkeit wurde sodann mehrere Male mit Aether extrahiert und der Aether verdampft, wobei das Phtalëin als braune, schmierige Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird sie in heißem Wasser gelöst, mit wenig Wasser ungefähr eine halbe Stunde ausgekocht, hierauf filtriert und nach dem Erkalten wieder mit Aether aufgenommen.

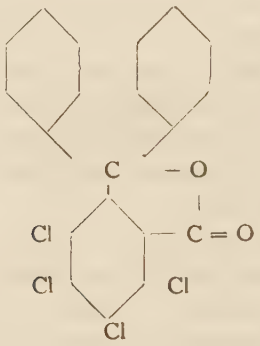
Das so erhaltene Brenzkatechinphtalëin löst sich in ätzenden Alkalien mit blauer Farbe in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot und wird durch Wasser wieder abgeschieden. In Alkohol löst es sich leicht, schwer dagegen in kaltem und leicht in heißem Wasser.

Alle diese Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit dem im vorhergehend Beschriebenen überein und dürfte es demnach außer Zweifel sein, daß wir bei der Konden-

[1]) Ber. XXII/2196.

sation mittels verdünnter Schwefelsäure denselben Körper erhielten wie Adolf Baeyer bei der Kondensation von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid, bei Verwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel.

b) Mit dem Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure.



Zur Darstellung dieses Körpers erhitzte ich ein Gemenge von 2 Teilen Brenzkatechin und 2 Teilen Tetrachlorphtalsäureanhydrid bei Gegenwart von 3 Teilen Chlorzink, im Oelbad auf 170—174° während einer Stunde. Die nach der Reaktion entstandene Schmelze läßt man etwas abkühlen, gießt dann das noch warme Reaktionsprodukt in kaltes Wasser und filtriert. Um die noch unveränderten Ausgangsmaterialien vollständig zu entfernen, kocht man nochmals mit Wasser aus, filtriert heiß von dem dunkelgefärbten Niederschlag ab. Den Rückstand zieht man nun mehrere Male mit verdünnter Natronlauge aus und erhält auf diese Weise eine tief dunkelgrüne Lösung, aus welcher das Phtalëin mit verdünnter Salzsäure gefällt wird. Der voluminöse, flockige Niederschlag wird nun einige Male mit Alkohol extrahiert. Nach dem Filtrieren erhält man eine dunkelviolette Lösung, welche zur staubigen Trockene verdampft wird und das Phtalëin als braune Masse zurückläßt.

Dieser Körper löst sich in ätzenden Alkalien mit dunkelgrüner, in kohlensauren Alkalien mit blauvioletter Farbe auf. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot und wird das Phtalëin aus dieser Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. Beim Kochen tritt Zersetzung ein. In kaltem und warmem Wasser ist es unlöslich. Da dieser Körper sich nicht umkristallisieren und in keine analysengerechte Form bringen ließ, mußte von einer Verbrennung abgesehen werden.

II. Teil.

Über einige Azoderivate des Guajakols.

Einleitung und Theorie.

Da durch die Beobachtung Otto N. Witts[1]) gezeigt wurde, daß sich das Naphtohydrochinon (Naphtobrenzkatechin) mit Diazoverbindungen in normaler Weise zu schönen Azofarbstoffen vereinigt, welche zu den beizenfärbenden gehören und bei denen die beiden Hydroxylgruppen intakt in dem Farbstoff enthalten sind, machte sich die Nachprüfung der Grieß'schen Regel notwendig und es galt zu versuchen, ob nicht bei der Einhaltung geeigneter Vorsichtsmaßregeln auch das typische Brenzkatechin im Stande wäre, Azoderivate zu erzeugen.[2])

Es stellte sich nun dabei heraus, daß das Brenzkatechin mit Diazoverbindungen unter allen Umständen sehr energisch reagiert und dabei stets die entsprechenden Azofarbstoffe liefert. Allerdings aber werden von diesen letzteren, gute Ausbeuten nur unter ganz bestimmten, in jedem Fall erst festzustellenden Bedingungen erhalten, während bei weniger vorsichtiger Arbeit, unlösliche, teerige Produkte in großen Mengen entstehen.

Otto N. Witt, läßt diazotiertes p-Nitranilin, Anilin, Sulfanilsäure und p-Toluidin auf Brenzkatechin einwirken und stellt so verschiedene Azofarbstoffe her. Von großer

[1]) D. R. P. 49979
D. R. P. 49872, 1889.

[2]) Otto N. Witt & Meyer (Ber. 26/1072).

Wichtigkeit bei allen diesen Darstellungen ist die Anwendung ganz bestimmter Lösungsmittel und die genaue Beobachtung der Konzentrationsverhältnisse.

Ich habe nun versucht mit dem Monomethylaether des Brenzkatechins, dem Guajakol, ebenfalls zu Azoderivaten zu gelangen und die Eigenschaften der erhaltenen Körper kennen zu lernen.

Die Vereinigung der beiden Komponenten geschah in jedem Falle in alkalischer Lösung, wobei stets zu beachten ist, daß die Lösung während des ganzen Reaktionsvorganges alkalisch bleibt und auch nach seiner Beendigung noch schwach alkalisch oder zumindest neutral reagiert, da die Einheitlichkeit des erhaltenen Körpers und seine Ausbeute von der Einhaltung dieser Bedingungen abhängig ist. Es empfiehlt sich die Verhältnisse so zu gestalten, daß eher eine Verlangsamung der Reaktion eintritt, auf keinen Fall aber diese befördert wird.

Experimenteller Teil.

Anilin-azo-Guajakol.

Um diesen Körper zu gewinnen, verfuhr ich wie folgt: 9,3 g Anilin wurden mit 24,5 g konzentrierter Salzsäure (D = 1,19) in 100 ccm Wasser gelöst und in der üblichen Weise unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6,9 g Nitrit (100%ig) in 20 ccm Wasser, diazotiert.

Diese Diazolösung läßt man nun tropfenweise unter Rühren in die gekühlte alkalische Guajakollösung (12,4 g) einlaufen. Die Lösung färbt sich sofort gelb, um dann über orange und rot in ein dunkelrotbraun umzuschlagen. Der Farbstoff fällt bei längerem Stehen aus. Durch Aussalzen der filtrierten Lösung erhält man noch weitere Mengen.

Da der erhaltene Farbstoff vermutlich obige Konstitution hat, lag die Vermutung nahe, daß ich bei der reduktiven Spaltung dieses Körpers einen photographischen Ent-

wickler erhalten würde, in Form eines methoxylierten Rhodinals, zugleich dadurch aber wieder der Beweis geliefert würde, daß diese Körper alle in p-Stellung zur OH-Gruppe kuppeln.

Zur Entscheidung über die Zusammensetzung der Azofarbstoffe aus ihren Komponenten bedient man sich vorzüglich der Spaltung durch Reduktion. Dabei wird der beim Aufbau des Azokörpers in Form von Diazoverbindung angewandte Komponent in Gestalt des zugehörigen Amins zurückgewonnen, während der andere Komponent um die Amidogruppe bereichert, aus dieser Reduktion hervorgeht. Es wird somit stets neben dem ursprünglich zur Diazotierung angewandten Amin ein Amidophenol oder Diamin gewonnen werden, je nachdem man die Diazoverbindung mit einem Phenol oder Amin vereinigte. Ueber die Verwendung eines solchen Reduktionsmittels gibt uns Witt[1]) Bescheid.

Diese Reduktionsflüssigkeit wird so bereitet, daß man sich eine Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm Salzsäure (D = 1,19) herstellt. 6 ccm dieser Lösung entsprechen dann 2 g Zinnsalz.

Die Reduktion wird am besten so vorgenommen, daß man die abgewogene Menge des Farbstoffes in der gerade ausreichenden Menge Wasser löst. Sobald der Farbstoff klar gelöst ist, entfernt man das Kölbchen vom Feuer und fügt auf einmal die vorher abgemessene Menge von 6 ccm Reduktionsflüssigkeit hinzu. Die Reduktion erfolgt unter stürmischem Aufsieden der Flüssigkeit. Nach Zugabe dieser Lösung fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der sich aber sofort wieder auflöste und die Flüssigkeit wurde fast farblos. Durch die Chlorkalkreaktion konnte ich Anilin nachweisen. Nach starkem Eindampfen des Reaktionsgemisches wurde ein weißer Körper erhalten, der sich aber als das Zinndoppelsalz des p-Aminoguajakols erwies.

---

[1]) Ber. 21, 3471.

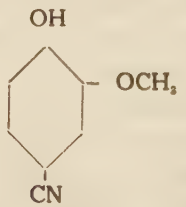
In einen anderen Teil der reduzierten Lösung leitete ich Schwefelwasserstoff ein, um das Zinnsalz zu entfernen. Nach dem Eindampfen der filtrierten Lösung kristallisierte ein Körper in großen Nadeln aus, der mit der von H. Rupe [1]) aus Nitrosoguajakol hergestellten Verbindung identisch war.

Für die Formel $C_7 H_9 O_2 N H Cl$

berechnet: N = 8,00% gefunden: N = 8,17%
Cl = 19,14% Cl = 20,06%

Durch Zusatz von Natriumsulfitlösung zu der konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Amidoguajakols konnte das freie Amidoguajakol in weißen Kriställchen erhalten werden. An die Luft gebracht zersetzt es sich sofort, indem es sich violett und braun färbt und konnte wegen dieser großen Empfindlichkeit nicht auf seine Eigenschaft als Entwickler geprüft werden.

Darstellung von p-Cyanguajakol.



Die Umsetzung des salzsauren Amidoguajakols zum Nitril geschah nach der Methode von Sandmeyer.

Das salzsaure Amidoguajakol wurde diazotiert und die Diazolösung in eine Lösung von 1 Mol. Kupfercyanür gegossen und bis zum Aufhören der sehr energischen Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

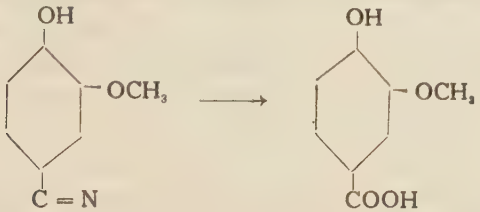
Nach beendeter Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt mit Aether extrahiert und dieser mit einer 10%igen Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern fiel das p-Cyanguajakol als gelblicher Niederschlag aus. Nach dem Filtrieren wurde aus kochendem Wasser umkristallisiert und das

[1]) Ber. XXX/2447.

Cyanguajakol in feinen weißen Nädelchen erhalten, die den Schmelzpunkt 88° hatten.

Das p-Cyanguajakol hatte schon einen schwachen Vanillegeruch und erwies sich identisch mit dem von Markus[1]) aus Vanillin resp. dem Aldoxim desselben, erhaltenen Körper.

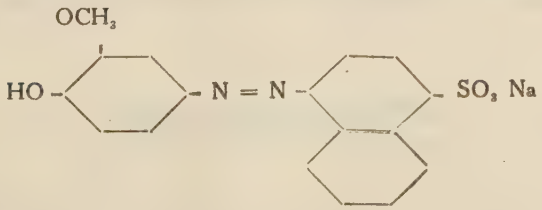
Ueberführung des Nitrils in Vanillinsäure.



Ich arbeitete analog einer Arbeit von Efisio Maneli[2]), über die Darstellung der Isovanillinsäure, indem ich 1 Mol. des Nitrils am Rückflußkühler mit 3 Mol. alkoholischer Kalilauge erwärmte. Dabei entwickelt sich viel Ammoniak und die Reaktion ist beendet, wenn kein Gas mehr entweicht.

Die Lösung wurde nun in einen Ueberschuß von Wasser gegossen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Der Aether wurde hierauf mit einer 10%igen Sodalösung ausgeschüttelt und ich erhielt nach dem Ansäuern einen weißen kristallinischen Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser, Nädelchen vom Schmelzpunkt 207° ergab und mit Vanillinsäure identisch war.

Naphtionsäure-azo-Guajakol.



[1]) Ber. 24,3654.

[2]) Gaz. chim. ital. 37/II 366-79.

Zu einer alkalischen Lösung von Guajakol ließ ich unter Kühlung mit Eis und unter ständigem Rühren eine berechnete Menge gutgekühlter, diazotierter Naphtionsäurelösung, die wie folgt hergestellt wurde, zutropfen.

Ich löste 3,2 g Naphtionat, enthaltend 77,4% freie Säure, und 0,7 g Natriumnitrit (100%ig) in 30 ccm Wasser. Die gutgekühlte Lösung wird in die eiskalte Mischung von 1,5 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser langsam eingerührt, wobei sich der größte Teil der Diazoniumlösung in feinen, hellgelben Kriställchen abscheidet.

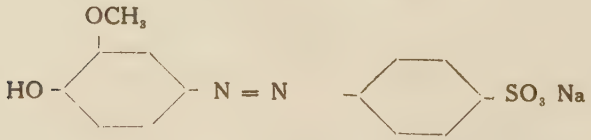
Nach Zugabe der so bereiteten Lösung scheidet sich sofort ein ziegelroter Kristallbrei ab.

Da sich aber dieser Körper, ebenso wie fast alle Uebrigen nicht zur Kristallisation bringen ließ, was hauptsächlich an dem Umstande scheitert, daß alle Lösungsmittel dieser Körper in der Hitze nicht mehr oder nicht weniger aufnehmen als in der Kälte, mußte eine genaue Analyse unterbleiben.

Die Eigenschaften dieses Farbstoffes sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Farbe des festen Körpers	ziegelrot
„ der Lösung	rot
Nach Zusatz von verd. Salzsäure	rotbraun
„ „ „ Ammoniak	unverändert
„ „ „ Natronlauge	„
Reaktion mit. konz. Schwefelsäure	rotviolett
Nach Verdünnung mit Wasser	Verfärbung
Färbung in saurem Bade 1 %	goldgelb.

Sulfanilsäure-azo-Guajakol.



1 Mol. Sulfanilsäure wurden in 1 Mol. Natronlauge gelöst und mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt, sodann in der Kälte 1 Mol. Salzsäure zugefügt. Diese Lösung wurde wiederum zu der Auflösung einer äquivalenten Menge Guajakol in Natronlauge unter den üblichen Bedingungen zufließen gelassen.

Obwohl eine starke Rotfärbung eingetreten war, schied sich jedoch zunächst kein Farbstoff ab. Nach längerem Stehen erhielt ich dann einen schönen orangeroten Körper, dessen Ausbeute sich durch Aussalzen der Farbstofflösung bedeutend vermehren ließ. Da die schwefelsaure Lösung dieses Farbstoffs, diesen auf Zusatz von Wasser wieder abschied, wurde dadurch eine Reinigung möglich und gab die Stickstoff- und Natriumbestimmung folgende Werte:

berechnet für	N	= 8,48%
	Na	= 6,96%
gefunden	N	= 8,37%
	Na	= 6,90%

Farbe des festen Körpers	orangerot
„ der Lösung	„
Nach Zugabe von verd. Salzsäure	unverändert
„ „ „ Ammoniak	„
„ „ „ Natronlauge	„
Reaktion mit konz. Schwefelsäure	blutrot
Nach Verdünnung mit Wasser	unveränd. Abscheid.
Färbung in saurem Bade 1 %	gelb.

p-Nitranilin-azo-Guajakol.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes wurde zu einer alkalischen Guajakollösung, wiederum die berechnete Menge diazotiertes p-Nitranilin, das wie folgt bereitet wurde, unter Eiskühlung und Rühren zutropfen gelassen.

Die Bereitung der Diazolösung geschah dermaßen, daß 4 g Paranitranilin in 24 ccm kochend heißem Wasser übergossen wurden, kurze Zeit umgerührt und dann mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt wurden. Nach einigem Umrühren tritt vollständige Lösung ein. Alsdann wurden 40 g Eis bei einer Temperatur von 0° C zugegeben, wodurch sich das salzsaure Salz als gelber Brei ausscheidet. Diese Lösung läßt man einige Zeit stehen und läßt bei 0° C, 8 ccm einer Nitritlösung (29 g pro 100 ccm) unter Rühren zutropfen.

Nach Zugabe dieser Diazolösung färbt sich die vorher gelblich gefärbte Lösung dunkelbraun und scheidet nach beendeter Reaktion einen dunkelrotbraunen kristallinischen Niederschlag ab, der sich aber ebenfalls in keine analysenreine Form bringen ließ.

Farbe des festen Körpers	**dunkelrotbraun**
„ der Lösung	**karminrot**
Nach Zusatz von verd. Salzsäure	**gelber Niederschlag**
„ „ „ Ammoniak	**unverändert**
„ „ „ Natronlauge	**„**
Reaktion mit konz. Schwefelsäure	**blutrot**
Nach Verdünnung mit Wasser	**Zersetzung**
Färbung in saurem Bade 1 %	**braun.**

Es war nun interessant, welche färberischen Unterschiede und welche Unterschiede in den Eigenschaften sich ergeben würden, wenn man das gewöhnliche Phenol unter denselben Bedingungen verarbeitet. Die folgende Tabelle gewährt uns nun einen Einblick. Besonders beachtenswert sind die sich ergebenden färberischen Unterschiede, die uns gezeigt haben, daß durch den Eintritt der Gruppe O C H_3 in jedem Falle eine Farbvertiefung eingetreten ist.

Komponenten	Farbe	Lösung	nach Zusatz von			H_2SO_4	nach Verdünnung	Ausfärbung 1 %
			verd. H Cl.	NH_3	NaOH			
Naphthionsäure + Guajakol	ziegelrot	rot	rotbraun	unverändert	unverändert	rotviolett	Verfärbung	goldgelb
Naphtionsäure + Phenol	rotbraun	orangegelb	gelb	„	„	karminrot	rot	gelb
Sulfanilsäure + Guajakol	orangerot	orangerot	unverändert	unverändert	unverändert	blutrot	unveränderte Abscheidung	gelb
Sulfanilsäure + Phenol	gelbbraun	orangegelb	gelb	„	„	braungelb	unverändert	hellgelb
p. Nitranilin + Guajakol	dunkelrotbraun	karminrot	gelber Niederschlag	unverändert	unverändert	blutrot	Zersetzung	braun
p. Nitranilin + Phenol	braun	rot	gelb	„	„	rot	„	gelbbraun

Über die Konstitution der nitrierten Isatine.

Einleitung und Theorie.

Durch Eintragen von gepulvertem Salpeter in eine eisgekühlte schwefelsaure Lösung von Isatin erhält Baeyer[1]) einen Körper vom Schmelzpunkt 226—230°, das p-Nitro-Isatin.

Stöcklin[2]) änderte die Versuchsbedingungen derart, daß er in die schwefelsaure Lösung von Isatin, konzentrierte Salpetersäure einlaufen läßt und erhält einen Körper, der bei 244° schmilzt, das m-Nitro-Isatin.

Bisher wurde weder von Baeyer, noch von Stöcklin ein eindeutiger Konstitutionsbeweis für ihre Verbindungen erbracht, woran wohl auch die teilweise sehr mangelhaften und ungenauen Angaben über die auf diesem Gebiete zu erhaltenden Abbauprodukte Schuld tragen.

In Folgendem habe ich nun versucht einen vollständigen Abbau der eben beschriebenen Körper durchzuführen und benütze dabei teilweise den Weg, der von Kolbe[3]) durch seine Arbeit über die Konstitution des Isatins geebnet wurde.

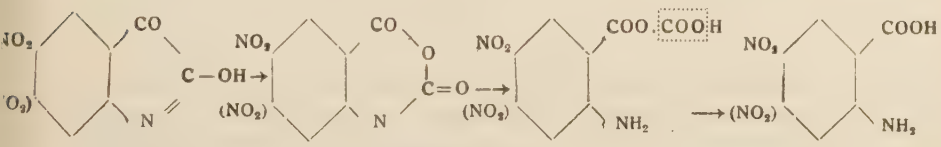
Durch Nitrierung des Isatins kam ich zum Nitroisatin, welches durch Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung in die entsprechende Isatosäure übergeführt wurde. Die auf diese Weise dargestellte p-Nitroisatosäure hatte

[1]) B 12, 1312.
[2]) Dissert. Basel 1922.
[3]) J. pr. 30, 84, 86.

einen Schmelzpunkt von 240—242°, war hellgelb, stand also mit der von Stöcklin dargestellten im Einklang, während Kolbe den Schmelzpunkt bei 220—230° angibt und die Kristalle als perlmutterglänzend beschreibt.

Vollständige Uebereinstimmung zeigte sich mit der von Stöcklin dargestellten Meta-Verbindung, welche zwar den gleichen Schmelzpunkt wie die Para-Verbindung hat, sich aber von dieser durch die starke Schmelzpunktsdepression von 33° unterscheidet.

Zur weiteren Identifizierung wurden die beiden Nitro-Isatosäuren mit konzentrierter Salzsäure resp. einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure gekocht und unter Kohlendioxydabspaltung in die entsprechenden Nitroanthranilsäuren übergeführt.



Nitro-Isatosäure.

Der Schmelzpunkt der p-Nitro-Anthranilsäure lag bei 264°, der der m-Nitro-Anthranilsäure bei 263°, sodaß eine Unterscheidung der beiden Säuren fast unmöglich wurde.

Die p-Nitro-Anthranilsäure wurde auf verschiedene Art und Weise zu diazotieren und verkochen versucht, welche Operationen aber fast immer an der geringen Basizität der erhaltenen Säure, die durch das starke Uebergewicht der vorhandenen negativen Gruppen bedingt ist, scheiterten.

Es gelang schließlich doch in einer Lösung von Eisessig, dem einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt waren, durch Diazotierung und darauffolgendes Kochen zu einem bei 114° schmelzenden Körper zu gelangen, der auf Grund seines ganzen Verhaltens als p-Nitrophenol erkannt wurde.

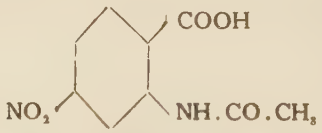
Trotz mehrmaliger noch so genau und sorgfältig angestellter Versuche ist es mir aber niemals gelungen, bei dieser Reaktion eines der Zwischenprodukte zu erfassen.

Durch diese Ueberführung des von Baeyer zuerst dargestellten p-Nitro-Isatins, in p-Nitro-Phenol dürfte wohl die Konstitution dieses Körpers eindeutig bewiesen sein.

Anders wie bei der Para-Verbindung gestalteten sich die Verhältnisse bei der Identifizierung der Meta-Verbindung.

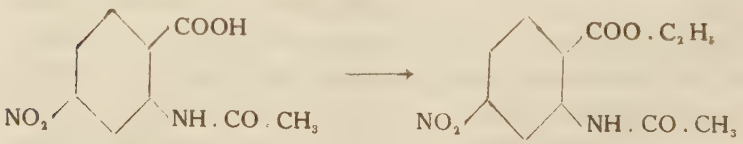
Bevor ich auf die Ueberführung in die Meta-Nitro-Salizylsäure näher eingehe, möchte ich noch einige Körper erwähnen, die mir als wichtige Glieder meiner Beweiskette erschienen und aus der m-Nitro-Anthranilsäure resp. der m-Nitro-acetyl-Anthranilsäure dargestellt wurden.

Um die m-Nitro-Anthranilsäure rein darzustellen, wurde ihre Acetylverbindung



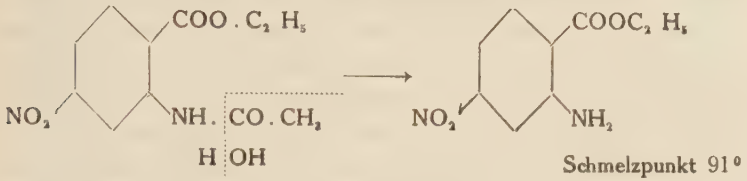
durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Diese ist ein schöner, hellgelber, kristallinischer Körper, der sich durch seine Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt von 188° mit dem von Seidel[1]) beschriebenen Körper identisch erwies.

Der Aethylester wurde nach zwei Arten erhalten. Durch Kochen der m-Nitro-Acetyl-Anthranilsäure mit Alkohol wird diese äußerst leicht verestert und liefert einen Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wunderbare weiße lange Nadeln von Schmelzpunkt 110° liefert und der Aethylester obiger Säure ist.



[1]) Monatshefte 23, 415-36.

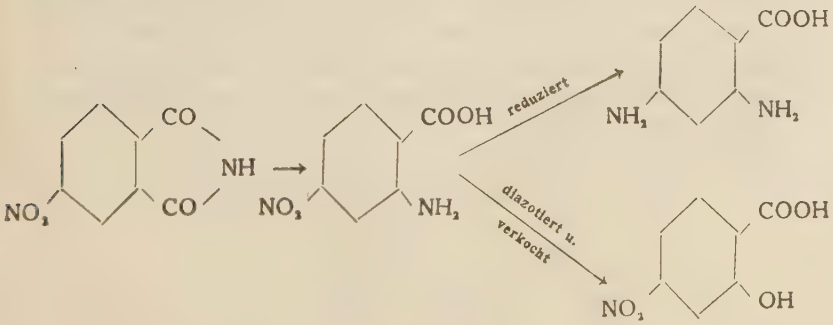
Durch Verseifung dieser Verbindung kann man den Aethylester der m-Nitro-Anthranilsäure, den Seidel durch Einleiten von Salzsäuregas in eine heiße alkoholische Lösung von Meta-Nitro-Anthranilsäure erhält, leicht darstellen.



Schmelzpunkt 91°

Ebensowenig glatt wie bei der Para-Nitro-Anthranilsäure verlief hier die Diazotierung und Verkochung, doch scheint die Meta-Nitro-Anthranilsäure etwas stärkere Basizität zu besitzen, wie das bei ihrem Isomeren der Fall ist.

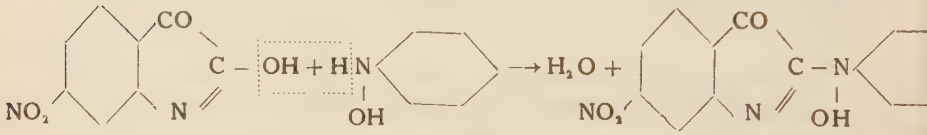
Trotzdem alle angestellten Versuche nicht glatt verliefen, konnte diesmal doch zu einer Salizylsäure gelangt werden, die ich trotz der verschiedenen Bezeichnungen der Substitutionstellen in Benzolkern als *β*-Meta-Nitrosalizylsäure bezeichnen möchte, da sie in ihrem Schmelzpunkt von 235° und ihren Eigenschaften mit der von Seidel hergestellten Säure übereinstimmt. Diese letztere wurde aus ß-Nitro-Phtalimid dargestellt, indem dieses zwei Nitro-Anthranilsäuren liefert, die nach Seidel durch Xylol getrennt werden können, welch letzterer Vorgang nach meinen Untersuchungen aber eine ganz unvollständige Trennung dieser beiden Substanzen ergibt.



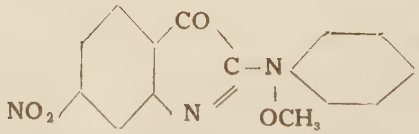
Kondensation von Meta-Nitro-Isatin mit β-Phenylhydroxylamin.

Um noch eine weitere Stütze der vorstehend beschriebenen Konstitutionsbeweise zu erhalten, stellte ich aus dem von Stöcklin erhaltenen Meta-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin den Benzoyl- und Methylester dar, um die so gewonnenen Verbindungen mit den bereits bekannten Estern der Para-Verbindung zu vergleichen.

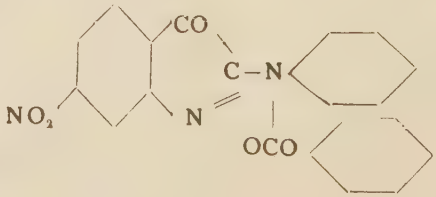
Die Konstitution des Meta-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin wurde von Stöcklin dadurch bewiesen, daß es gelang, sowohl durch direkte Nitrierung von Isatin-β-Phenylhydroxylamin, als auch durch Kondensation von Meta-Nitro-Isatin mit β-Phenylhydroxylamin



ein und denselben Körper darzustellen. Durch Zugabe von Dimethylsulfat zu der ätzalkalischen Lösung vom Meta-Nitro-Isatin wurde der Methylester vom Schmelzpunkt 215° erhalten.



Dieser rotorangegelbe Körper ist in Alkalien unlöslich und in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Meta-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin in Pyridinlösung wurde durch Zugabe von Benzoylchlorid der Benzoylester erhalten. Der Körper ist von rotbrauner Farbe und schmilzt bei 198°.



Ebenso wie der Methyläther, ist er in Alkalien unlöslich und schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Alkalilöslichkeit des Meta- und Para-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamins.

Die Tatsache, daß sich die nitrierten Kondensationsprodukte in Alkalien lösen, während die nicht nitrierten Kondensationsprodukte fast unlöslich sind, veranlaßte mich, diese eigentümlichen Verhältnisse näher zu untersuchen.

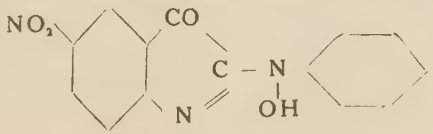
Da sich herausstellte, daß sich diese Körper in Aetzalkalien wohl stärker als in kohlensauren Alkalien lösen, dabei aber teilweise aufgespalten werden, wurden die nachstehend beschriebenen Untersuchungen teils mit einer konzentrierten wässerigen Ammoniaklösung, teils mit einer verdünnten Lösung ausgeführt.

Es zeigte sich dabei, daß sich die Para-Verbindung in höherem Maße löste als die Meta-Verbindung, während das nicht nitrierte Kondensationsprodukt eine sehr geringe Löslichkeit besitzt.

Also auch in der Alkalilöslichkeit unterscheidet sich die Paraverbindung, die fast überhaupt keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, von der Meta-Verbindung.

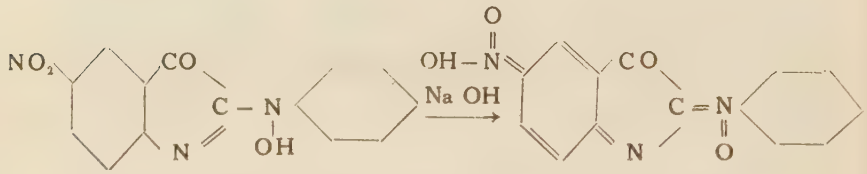
Der Umstand, daß sich die nitrierten Kondensationsprodukte aus β-Phenylhydroxylamin und Meta- bezw. Para-Nitro-Isatin in Alkalien auflösen, während das bei dem nicht nitrierten Kondensationsprodukt scheinbar nicht der Fall war, bewog Stöcklin, zur Erklärung der Alkalilöslichkeit, die nachfolgenden Ueberlegungen anzustellen.

Die alkalische Lösung von Para-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Azoxybenzol und Nitro-Isatin, welcher Umstand auf eine doppelte Bindung zwischen dem Isatin-Radikal und dem β-Phenylhydroxylaminrest schließen läßt.

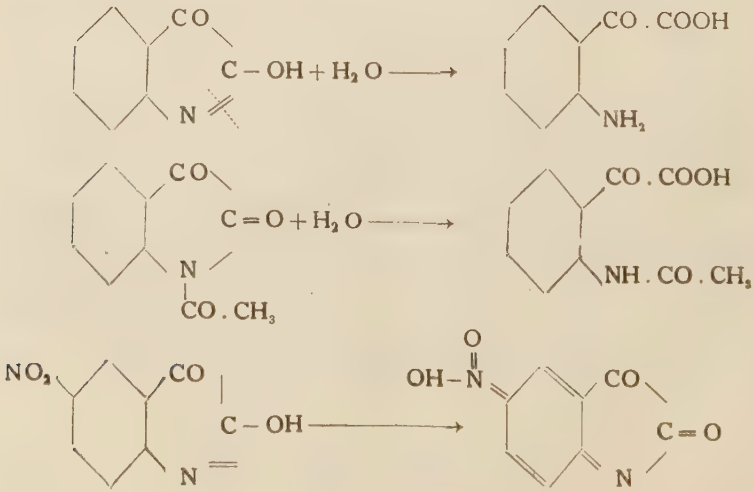


Somit würde also der Wasserstoff des Phenylhydroxylamins von der Laktimform in die Laktamform, also nach dem heterocyklischen N-Atom des Isatinkerns wandern.

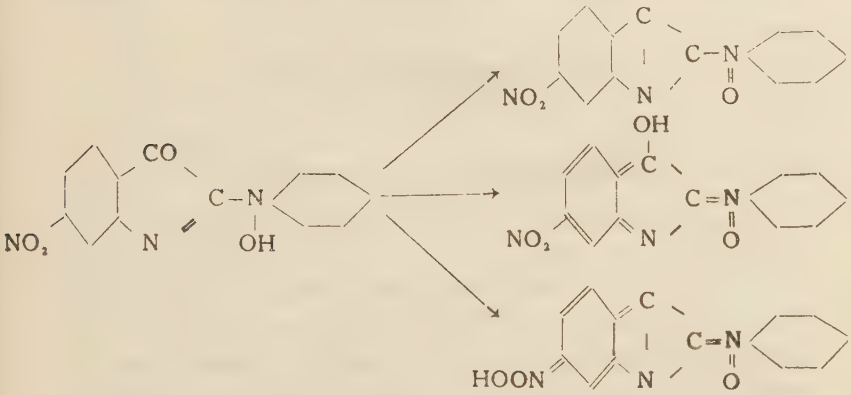
Um die starke Farbvertiefung der Alkalilösung zu erklären, müßten wir, gemäß den Arbeiten von Hantsch über Pseudosäuren, eine weitere Wanderung des H-Atoms an die paraständige NO_2-Gruppe annehmen und gelangen auf diese Weise zu einer aus einer chinoïden Substanz bestehenden Pseudosäure, die mit einem „Nitronkörper" verbunden ist.



Unter den Eigenschaften des Para-Nitro-Isatins, ist in der Literatur auch die große Farbbeständigkeit der alkalischen Lösung erwähnt, während alle übrigen Isatinderivate sich aufspalten und in Isatinsäure bezw. ihre Derivate übergehen.



Um nun auch die Alkalilöslichkeit des Meta-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamins zu erklären, kann man die Möglichkeit folgender drei Formeln in Betracht ziehen:



Da nun, nach den von mir angestellten Versuchen, auch das nicht nitrierte Kondensationsprodukt in Alkali löslich ist, wenn auch in viel schwächerem Maße als die nitrierten Produkte, so habe ich die drei Kondensationsprodukte mit einer Ammoniaklösung behandelt, um die verschiedene Löslichkeit quantitativ verfolgen zu können, da sich diese Körper in Ammoniak ohne Veränderung lösen, von Aetzalkalien aber aufgespalten werden.

Diese Versuche ergaben, daß das Hydroxylaminderivat des Isatins von Stoecklin auch in Ammoniak etwas löslich ist, aber sehr wenig, ca. $^1/_5$ der Nitrokörper.

Damit ist die Frage nach der Konstitution der alkalilöslichen Verbindung noch nicht entschieden, denn nur wenn das nicht nitrierte Hydroxylaminderivat ganz unlöslich gewesen wäre, wäre eine besondere Formulierung der alkalilöslichen Nitroderivate möglich gewesen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Nitro-Isatin.

In seinen Untersuchungen über die Gruppe des Indigoblaus gibt uns Adolf Baeyer[1]) eine Vorschrift zur Darstellung des bis dahin noch nicht bekannten Nitroisatins. Ich arbeitete nach dieser kurzen Angabe, indem ich zu einer Auflösung von 1 Teil Isatin in ungefähr 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure die berechnete Menge Salpeter in kleinen Portionen und unter Eiskühlung eintrug.

Zur Erlangung einer guten Ausbeute wurde es als von Vorteil erkannt, das Reaktionsprodukt nicht stehen zu lassen, sondern sofort und unter ständigem Rühren, tropfenweise auf Eis zu gießen. Es scheidet sich dabei ein goldgelber Niederschlag ab, der sofort abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder Alkohol erhält man das p-Nitroisatin in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 226—230°.

Abbau des p-Nitro-Isatins zur p-Nitro-Isatosäure.

Zur Darstellung der p-Nitroisatosäure verfuhr ich ähnlich dem von Kolbe[2]) angegebenen Verfahren zur Ueberführung des Isatins mittels Chromsäure zur Isatosäure.

Man verfährt am besten so, daß man 1 Teil des Nitroisatins in ca. 10 Teilen Eisessig suspendiert und die Temperatur während der Reaktion auf 50—70° hält. Man trägt nun spatelweise die berechnete Menge Chromtrioxyd ein. Das Nitroisatin geht dabei teilweise mit rotbrauner Farbe

[1]) B 12, 1312.

[2]) J. f. pr. Ch. 30, 468.

in Lösung. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich bald in schmutzig graubraun und nimmt dann eine dunkelgrüne Farbe an, die uns das Ende der ziemlich heftigen Reaktion anzeigt. Es scheidet sich dabei ein hellgelber, sandiger Körper aus, dessen Ausbeute noch vermehrt werden kann, indem man die abfiltrierte Lösung mit viel Wasser verdünnt und stehen läßt. Die Nitroisatosäure wird mit viel Wasser gewaschen. Sie kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Schüppchen aus Eisessig in rosettenartig gruppierten flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 244°.

Ueberführung der p-Nitro-Isatosäure in p-Nitro-Anthranilsäure.

Nicht ebenso leicht wie bei der Isatosäure, die schon durch längeres Kochen mit Wasser, Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung erfährt, geht diese Reaktion bei der Nitroisatosäure. Es wurde 10 Stunden mit konzentrierter Salzsäure gekocht, ohne daß ein einheitliches Produkt erhalten werden konnte. Erst bei nochmaligem 10stündigem Kochen war die Kohlensäureabspaltung vollständig. Nach dem Filtrieren wird der erhaltene Körper mit Wasser gewaschen und am Wasserbad getrocknet. Er kristallisiert aus Eisessig in gelblich-braunen, aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 263°.

Die Diazotierung der p-Nitro-Anthranilsäure

wurde auf verschiedene Art und Weise versucht, scheiterte aber meistens an der äußerst geringen Basizität der erhaltenen Säure.

Ich konnte weder durch Einleiten von salpetriger Säure, noch durch Diazotierung einer Suspension der p-Nitroanthranilsäure in konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, zu einem befriedigenden Resultat gelangen.

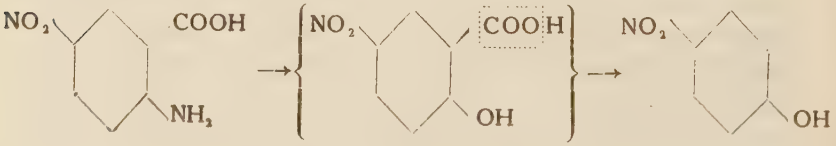
Als bester Weg erwies sich noch der folgende:

Zu einer Auflösung von p-Nitroanthranilsäure in Eisessig, dem einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu-

gesetzt waren, wurde auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von ca. 95° tropfenweise die berechnete Menge Natriumnitrit in wässeriger Lösung zugegeben.

Die vorher orangegelbe Lösung schlägt in rotorange um und scheidet beim Erkalten einen Körper aus, der sich aber als anorganischer Natur erwies. Das Filtrat wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt ich eine Substanz, die in schönen, langen weißen Nadeln kristallisierte und sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser, durch Schmelzpunkt von 114°, (der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem p-Nitrophenol erlitt keine Depression) und seine Reaktionen als p-Nitrophenol erwies.

Dieser Vorgang blieb also nicht, wie zu erwarten war, bei der p-Nitrosalizylsäure stehen, sondern führte direkt unter Kohlensäureabspaltung bis zum Para-Nitrophenol, ohne daß es auch bei mehrmaliger Wiederholung dieser Reaktion gelungen wäre, eines der Zwischenprodukte zu fassen und zu isolieren.



Darstellung von m-Nitro-Isatin.

Da ich mich bei der Darstellung dieses Körpers nicht genau an die von Stöcklin angegebene Vorschrift hielt, sei sie im Folgenden erwähnt.

1 Teil Isatin wurde in 10—15 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die eisgekühlte Lösung tropfenweise mit der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure von der Dichte 1,5 versetzt. Nach meinen Beobachtungen empfiehlt es sich, die Temperatur während dieses Vorganges zwischen 0° und 8° zu halten und wenn alle Säure zugegeben ist, sofort und tropfenweise unter Rühren auf Eis zu gießen, um die Bildung von harzigen Zwischenprodukten zu umgehen.

Beim Zusammenbringen mit dem Eis scheidet sich sofort ein gelber sandiger Körper ab, der rasch abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird.

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder Alkohol erhält man die reine Verbindung vom Schmelzpunkt 244°.

Die Ausbeute nach dieser Vorschrift ist 99% der Theorie.

Die Ueberführung in m-Nitro-Isatosäure

erfolgte ganz analog der Ueberführung des p-Nitroisatins in p-Nitroisatosäure. Die Ausbeute betrug 86% der Theorie, der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 245°.

Der Mischschmelzpunkt mit der p-Verbindung zeigte dagegen eine Depression von 19°.

Ueberführung der m-Nitro-Isatosäure in m-Nitro-Anthranilsäure.

Ebenso wie bei der Darstellung der Paraverbindung, gelingt die Abspaltung der Kohlensäure mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure sehr schlecht und nimmt geraume Zeit in Anspruch. Um die Kohlensäureabspaltung bei nur 5 g Substanz zu bewerkstelligen, war ein 36stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure erforderlich.

Die Verwendung von Salzsäure hat auch noch den großen Nachteil, daß sich das Ende der Reaktion nicht erkennen läßt.

Es wurde daher versucht, auf anderem Wege zur Nitroanthranilsäure zu gelangen. Da die m-Nitroisatosäure in Eisessig löslich, in konzentrierter Salzsäure aber fast unlöslich ist, wurde sie in Eisessig gelöst, bis zur beginnenden schwachen Trübung mit konzentrierter Salzsäure versetzt und ungefähr $^1/_4$ Stunde lang aufgekocht.

Beim Erkalten der Lösung schied sich eine geringe Menge eines anorganischen Körpers ab. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und mit einer kaltgesät-

tigten Lösung von Natricumbikarbonat durchgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und der Aether abdestilliert.

Da aber trotz obiger Operation noch Reste von Säure im Aether vorhanden waren, wurde der Aetherrückstand mit viel Wasser versetzt und so die m-Nitroanthranilsäure erhalten.

Die Schmelzpunktbestimmung ergab diesen bei 264°.

Der Mischschmelzpunkt mit der p-Nitroanthranilsäure zeigte eine Depression von 22°.

Zur Reindarstellung wurde die

m-Nitro-acetyl-Anthranilsäure

dargestellt, indem das Rohprodukt in Essigsäureanhydrid gelöst und aufgekocht wurde.

Die Acetylverbindung schied sich zunächst als gelbes Oel ab, konnte aber durch Eiskühlung in ein gelbes Pulver verwandelt werden, das sich durch seinen Schmelzpunkt von 188° mit der von Seidel[1]) dargestellten Verbindung als identisch erwies.

Durch Verseifung dieses Körpers durch kurzes Kochen ($^1/_4$ Stunde) mit verdünnter Salzsäure konnte die reine m-Nitro-Anthranilsäure erhalten werden.

Darstellung des Aethylesters.

Die auf diese Weise gereinigte m-Nitroanthanilsäure wurde in viel Aethylalkohol suspendiert, zum Kochen erhitzt und während ungefähr einer Stunde, trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt allmählich Lösung ein. Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes verdünnt man mit viel Wasser und erhält einen gelbbraunen Körper, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird.

Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man den Ester vom Schmelzpunkte 92°—93°.

---

[1]) Monatshefte 23, 415—36.

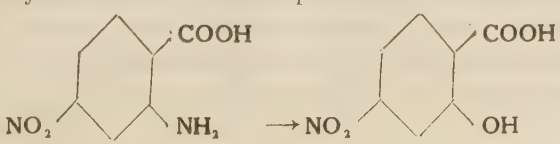
Ueberführung der m-Nitro-Anthranilsäure in β-m-Nitro-Salizyl-Säure.

Die Ueberführung in die Diazoverbindung und die Verkochung derselben wurde ebenso wie bei der p-Nitroanthranilsäure, in essigsaurer Lösung, der etwas konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt war, ausgeführt. Die Temperatur wurde diesmal auf 65—75° herabgesetzt und das Reaktionsprodukt noch eine Stunde bei dieser Wärme stehen gelassen. Hierauf wurde mit viel Wasser verdünnt und zur Darstellung des Baryumsalzes bei Kochtemperatur mit gepulvertem Baryumkarbonat bis zur neutralen Reaktion versetzt. Nach nochmaligem Aufkochen wurde heiß filtriert und das Filtrat stark, d. h. bis zur Salzbildung eingedampft.

Der so erhaltene Körper wurde in mäßig konzentrierter Salzsäure gelöst, um das Baryum als Chlorid in Lösung zu bekommen und dann ausgeaethert. Durch Neutralisation der so erhaltenen aetherischen Lösung und Verdampfen derselben wurde in sehr geringer Ausbeute ein Körper von Schmelzpunkt 224—238° erhalten, der aber wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Es wurde nun versucht zur Darstellung der Diazoverbindung einen anderen Weg einzuschlagen. Ebenso wie bei der Diazotierung von m-Nitranilin, versetzte ich die eisgekühlte Suspension von m-Nitroanthranilsäure mit konzentrierter wässeriger Natriumnitritlösung. Es empfiehlt sich hiebei diese Lösung auf einmal zuzusetzen.

Nach einigem Stehen, wobei eine vollständige Lösung der vorher suspendierten m-Nitroanthranilsäure eintritt, wurde kurze Zeit gekocht. Schon während dieses Vorganges scheidet sich ein rotbrauner kristallinischer Körper aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Wasser, einen Schmelzpunkt von 235° hat und mit der von Seidel dargestellten β-m-Nitrosalizylsäure vom Schmelzpunkt 235° identisch zu sein scheint.



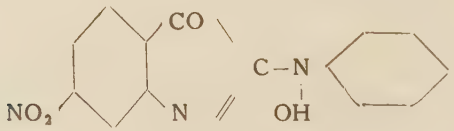
Um die Identität sicher feststellen zu können, wurde nun die β-m-Nitro-Salizylsäure nach dem von Seidel beschriebenen Verfahren dargestellt, indem diesmal die m-Nitro-Anthranilsäure in Soda gelöst und dann stark verdünnt wurde. Zu dieser Lösung wurde ein kleiner Ueberschuß der berechneten Menge Natriumnitrits unter ständigem Rühren zugesetzt.

Die Verkochung wurde auf zwei Arten vorgenommen. Der eine Teil wurde zuerst eine Stunde am Wasserbade, dann 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Der andere Teil wurde während zwei Stunden unter Zusatz von etwas Kupfervitriol gekocht.

In beiden Fällen ist die Ausbeute sehr schlecht, jedoch erhält man beim Verkochen mit Kupfervitriol ein Produkt von etwas hellerer Farbe.

Der auf diese Weise dargestellte Körper stimmte sowohl im Schmelzpunkt, als auch in seinen Eigenschaften mit der zuerst dargestellten Verbindung überein und dürfte somit die Konstitution des m-Nitro-Isatins ihre Aufklärung gefunden haben.

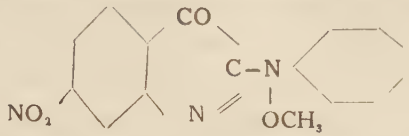
Darstellung von m-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin.



Dieser Körper wurde dargestellt, nach den Angaben Stöcklins, indem ich zu einer heißen alkoholischen Lösung von m-Nitro-Isatin die berechnete Menge frisch bereitetes β-Phenylhydroxylamin in kleineren Portionen eintrug. Die Lösung färbt sich beim Kochen am Rückflußkühler rot und scheidet beim Erkalten einen kristallinischen rotbraunen Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 224—227° zeigte.

Darstellung von Estern des Meta-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamins.

Methylester des m-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamins.



Der Nitrokörper wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und nach und nach mit einem kleinen Ueberschuß von Dimethylsulfat versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der intensiv roten Lösung ein orangeroter Körper aus, der abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wird. Er schmilzt bei 215° und ist in Alkalien vollkommen unlöslich, sodaß wir auf die Konstitution eines Methylesters schließen können.

Analyse:

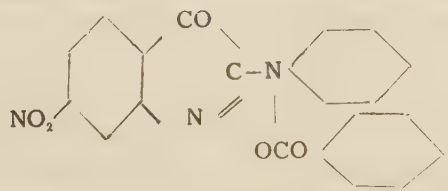
für die Formel C_{15} H_{11} O_4 N_3 berechnet: 14,14% N

0,1088 gr. Subst. gaben 13,76 cm³ N

bei 16° und 730 mm gefunden: 14,07% N

Die Darstellung dieses Esters war in theoretischer Beziehung nötig geworden, weil die Anwesenheit der OH-Gruppe am Stickstoff dadurch bewiesen werden mußte, und um Vergleichsderivate zu erhalten zur Unterscheidung von den Estern der Para-Nitro-Derivate.

Benzoylester des m-Nitro-Isatin-Phenyldroxylamin.



Zur Darstellung dieses Esters verfuhr ich so, daß ich zu Pyridin die berechnete Menge Benzoylchlorid gab und den Nitrokörper hinzufügte. Es tritt starke Erwärmung ein und beim Erkalten scheidet sich ein grünbrauner Niederschlag ab, der schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllt.

Nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 90° erhält man einen braunen Körper, der nach dem Umkristallisieren bei 198° schmilzt.

Auch dieser Ester ist in Alkalien unlöslich und wird erst durch Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge gespalten.

Analyse:

0,2003 gr. Subst. gaben 19,71 cm^3 N bei 16° und 739 mm
für die Formel C_{21} H_{13} O_5 N_3 berechnet: N=10,85%
gefunden: N=11,07%

Alkalilöslichkeit des Meta- und Para-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamins.

Da es sich wegen der starken Zersetzlichkeit nicht von Vorteil erwies, die Körper in Natronlauge zu lösen, noch sie zu erwärmen, wurde wie folgt verfahren.

Es wurde genau 1 Gramm, sowohl des nicht nitrierten wie der beiden nitrierten Kondensationsprodukte, einmal mit 50 ccm verdünntem Ammoniak (15%), das andere Mal mit 50 ccm einer konzentrierten Lösung, während einer Stunde geschüttelt.

Nach dieser Zeit wurde abfiltriert, mit viel Wasser nachgewaschen und bei einer Temperatur von 90° getrocknet. Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich ein ganz feiner Niederschlag ausscheidet, den man absitzen läßt, filtriert, ebenfalls mit viel Wasser nachwäscht und bei obiger Temperatur trocknet.

Im Folgenden seien die Gewichtsverhältnisse, wie sie sich bei diesem Vorgang ergaben, wiedergegeben:

Angewendet wurde je 1,0000 g Substanz; nach 1stündigem Schütteln mit N H_3 (15%).

Rückstände:

m-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin: 0,8374 g
p- „ „ „ „ : 0,7886 g
Isatin-β-Phenylhydroxylamin : 0,9648 g

Im Filtrat wurde unverändert abgeschieden durch Versetzen mit Säure:

m-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin:	0,1609 g	16,1%
p- „ „ „ „ :	0,2094 g	20,9%
Isatin-β-Phenylhydroxylamin :	0,0348 g	3,4%

nach 1stündigem Schütteln mit Konz. NH_3.

Rückstände:

m-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin:	0,7984 g
p- „ „ „ „ :	0,7203 g
Isatin-β-Phenylhydroxylamin :	0,9387 g

Im Filtrat wurde unverändert abgeschieden:

m-Nitro-Isatin-β-Phenylhydroxylamin:	0,2003 g	20,0%
p- „ „ „ „ :	0,2788 g	27,8%
Isatin-β-Phenylhydroxylamin :	0,0595 g	5,9%

Neu dargestellt und beschrieben wurden folgende Verbindungen:

1. Hystazarin aus Phtalsäureemhydrid u. Brenzkatechin,
2. Tetrachlor 2,3,-Dioxy-9,10 Anthrachinon,
3. Tetrachlor 1,2-Dioxy-9,10 Anthrachinon,
4. Brenzkatechinphtaleïn,
5. Tetrachlorbrenzkatechinphtaleïn,
6. Anilin-azo-Guajakol und Abbau desselben über p-Amidoguajakol-p-Cyanguajakol zur Vanillinsäure,
7. Naphtionsäure-azo-Guajakol,
8. Sulfanilsäure-azo-Guajakol,
9. p-Nitranilin-azo-Guajakol,
10. Naphtionsäure-azo-Phenol,
11. Sulfanilsäure-azo-Phenol,
12. p-Nitranilin-azo-Phenol,
13. p-Nitro-Isatin und Abbau desselben über p-Nitroisatosäure-p-Nitroanthranilsäure zu p-Nitrophenol,
14. m-Nitroisatin und Abbau desselben über m-Nitroisatosäure-m-Nitroanthranilsäure zur β-m-Nitrosalizylsäure,
15. m-Nitro-acetyl-Anthranilsäure,
16. Aethylester der m-Nitro-Anthranilsäure,
17. m-Nitroisatin-β-Phenylhydroxylamin,
18. m-Nitroisatin-β-Phenylhydroxylamin-Monomethylester,
19. m-Nitroisatin-β-Phenylhydroxylamin-Benzoylester.

Lebenslauf.

Ich, Leo Kersten, Sohn des Fabrikdirektors Dr. Karl Kersten und seiner Ehegattin Ida, wurde am 13. April 1901 zu Stuhlweißenburg in Ungarn geboren. Nach dem Besuch der 5klassigen Volksschule trat ich in die Oberrealschule in Böhm. Leipa ein und absolvierte nach 7jährigem Studium die Maturitätsprüfung mit Stimmeneinhelligkeit im Jahre 1918. Im Wintersemester 1918/19 bezog ich die Technische Hochschule in München, im Sommersemester 1919 die Technische Hochschule in Prag und im Wintersemester 1919/20 bis einschließlich Sommersemester 1922 die Chemische Abteilung der Technischen Hochschule in München. Nach einem Studium von 6 Semestern legte ich das Vordiplom mit dem Prädikate „gut bestanden" ab. Im Wintersemester 1922/23 bezog ich die Universität in Basel.

Während meines Studiums hörte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren: Manchot, Zennek, Giesenhagen, Oebbeke, Heinke, Hofer, Schultz, Lintner, Wieland, Willstätter, Fajans, Cossel, Fischer, Rohde, Brass, Paneth, Wenzel, Georgiewic, Rupe, Fichter, Ruggli, und gestatte mir allen meinen Lehrern meinen Dank auszusprechen.